

**Міністерство освіти і науки України  
Тернопільський національний технічний університет  
імені Івана Пулюя**

**Кафедра харчової біотехнології і хімії**

**МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ**  
до лабораторної роботи № 1  
з курсу  
*„ Інструментальні методи аналізу ”*

***Статистична обробка результатів аналізу***

для студентів напрямку 6.051702  
"Технологічна експертиза та  
безпека харчової продукції"

**Тернопіль - 2017**



**Міністерство освіти і науки України  
Тернопільський національний технічний університет  
імені Івана Пулюя**

**Кафедра харчової біотехнології і хімії**

**МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ**  
до лабораторної роботи з курсу  
*„ Інструментальні методи аналізу ”*

***Статистична обробка результатів аналізу***

для студентів напрямку 6.051702  
"Технологічна експертиза та  
безпека харчової продукції"

**Тернопіль - 2017**

Методичні вказівки до лабораторної роботи з курсу „Інструментальні методи аналізу” для студентів напрямку 6.051702 "Технологічна експертиза та безпека харчової продукції"– Тернопіль: ТНТУ, 2017.

**Укладачі:**

ст.викл. Кушнірук Н.В.

ст.викл. Шпилик О.Б.

**Рецензент:**

к.ф.-м.н., професор Михайлишин М.С.

**Відповідальний за випуск: Шпилик О.Б.**

Методичні вказівки розглянуті і затверджені на засіданні кафедри харчової біотехнології та хімії

Протокол № 7 від” 18 ” травня 2017 р.

Схвалено методичною комісією факультету інженерії машин, споруд та технологій

Протокол № 8 від” 25” травня 2017 р.

## Вступ

В аналітичній роботі часто доводиться обмежуватися порівняно невеликою кількістю визначень. Цю невелику кількість спостережень можна розглядати як випадкову вибірку з деякої гіпотетично - нескінченної кількості – генеральної сукупності, яка служить математичною моделлю реально спостережуваних величин. Завдання згортання інформації з математичного погляду можна звести в цьому випадку до визначення за вибіркою деяких величин (вибіркової дисперсії й середнього арифметичного значення випадкової величини та інших).

У разі оцінювання параметрів генеральної сукупності за вибіркою має місце відомий елемент невизначеності, який можна розрахувати методами математичної статистики. Сучасна математична статистика дає можливість оцінювати параметри генеральних сукупностей і встановлювати для них довірчі межі навіть за досить малими вибірками, у деяких випадках – усього за двома вимірами. Але при цьому чим менший експериментальний матеріал, тим менш точно може бути здійснена оцінка параметрів генеральної сукупності за їх вибіровим значенням. Таким чином, математична статистика, з одного боку, дає можливість компактним чином подати результати експерименту, а з іншого – дозволяє кількісно оцінити той елемент сумніву, який супроводжує кожний експеримент за малої кількості дослідів.

## Тема: *Статистична обробка результатів аналізу*

**Мета роботи** — оволодіти методикою згортання та аналізу експериментального матеріалу методами математичної статистики, тобто визначення за вибіркою деяких величин (вибіркової дисперсії й середнього арифметичного значення випадкової величини та інших), ознайомитись з метрологічними характеристиками методів аналізу та способами усунення похибок.

### 1. Теоретичні основи

При проведенні експериментальних досліджень неодмінним супутником будь-яких вимірювань є так звані похибки (помилки, погрішності).

Будь-яке вимірювання (маси, об'єму, концентрації, довжини тощо) має якусь неточність і, звичайно, не збігається з дійсним значенням величини.

**Похибкою вимірювання** називають відхилення результату вимірювань  $x$  від істинного значення вимірюваної величини  $\mu$ .

Похибка виникає через недосконалість процесу виміру. Конкретні причини й характер прояву похибок дуже різноманітні. Відповідно їх класифікують за багатьма критеріями.

#### **1.1. Класифікація похибок**

**1.1.1.** За способом вираження розрізняють **абсолютні та відносні похибки**.

Різниця між справжнім значенням величини і значенням її, що виміряне, називається **абсолютною похибкою**. Тоді похибка

аналізу дорівнює:

$$\Delta x_i = x_i - \mu,$$

де  $\Delta x_i$  - абсолютна похибка вимірювання;

$x_i$  - результат аналізу;

$\mu$  - справжній вміст аналізованого компонента у пробі.

Абсолютна похибка, в основному, залежить від точності калібрування мірного посуду і від чутливості органів сприймання аналітика. Наприклад, якщо кожною з двох бюреток, одна градуйована через 0,1 см<sup>3</sup>, а інша - через 0,02 см<sup>3</sup> вимірюють об'єм витраченого титранту, то абсолютна похибка вимірюваного об'єму за допомогою першої бюретки буде значно більшою в порівнянні з вимірюваним об'ємом за допомогою другої бюретки.

Похибка вимірювань обумовлена погрішністю аналітичних ваг, класом точності приладів, які використовуються, методами вимірювання, індивідуальними особливостями спостерігача і вимірювальними приладами. Приклад: аналітичні терези, звичайно, мають точність до четвертого знаку після коми, вимірювальні прилади - піпетки, бюретки, мірні колби - мають похибка у кілька десятих і сотих частин кубічного сантиметра. Тому перед проведенням аналізу рекомендується визначити точність аналітичних ваг і перевірити калібрування вимірювального посуду.

На точність аналізу впливає величина наважки і вимірюваний об'єм посуду. При зважуванні на аналітичних терезах не рекомендується брати наважки менші 0,1000 г, оскільки

сильно зростає похибка. Аналогічно при використанні бюреток необхідно враховувати, що максимальна точність вимірювання на них знаходиться в межах  $0,02 \text{ см}^3$  і визначається об'ємом однієї краплі ( $0,04 \text{ см}^3$ ). При відмірюванні на бюретках невеликих об'ємів (менших за  $10 \text{ см}^3$ ) похибка може досягти часток процента. Тому при роботі з бюретками об'єми відмірюваних розчинів повинні бути не менше  $20 \text{ см}^3$ . Доцільно також використовувати бюретки, які дають краплі малого об'єму.

Для точності вимірювання має значення не абсолютна величина погрішності, а відносне її значення, яке є відношенням абсолютної погрішності до справжнього значення визначуваної величини. Для зручності розрахунків і наочності відносне значення погрішності виражають у процентах, хоч можуть бути використані і частки одиниці. **Відносна похибка** дорівнює:

$$\Delta x_i / \mu \cdot 100\% = x_i - \mu / \mu \cdot 100\%$$

1.1.2. Залежно від характеру причин, які їх викликають, похибки бувають – **випадкові, систематичні та промахи (грубі похибки)**.

**Грубими похибками (промахами)** називаються ті, які призводять до різкої відмінності результату повторного вимірювання від інших.

Грубі похибки пов'язані з невірними розрахунками чи недостатньою ретельністю в роботі. Такі похибки не є систематичними, проте вони не випадкові, так як не викликані впливом різних численних факторів.



**Систематичними похибками** вважають ті, які призводять до відхилення результатів повторних вимірювань на одну і ту ж тільки позитивну або негативну величину від істинного значення. Їх причиною може бути неправильне калібрування вимірювальних приладів та інструментів, домішки в застосовуваних реактивах, неправильні дії (наприклад, вибір індикатора) або індивідуальні особливості аналітика (наприклад, зір). Систематичні похибки можуть і повинні бути усунені. Систематичні похибки виникають за рахунок однієї чи кількох причин, що діють за певних умов.

**Випадкові похибки** - це ті, які ведуть до незначних відхилень результатів повторних вимірювань від істинного значення з причин, виникнення яких з'ясувати і врахувати неможливо (наприклад, коливання напруги в електромережі, настрій аналітика тощо). Випадкові похибки викликають розкид результатів повторних визначень, проведених в ідентичних умовах. Випадкові похибки викликаються чинниками, які носять випадковий характер, не піддаються обліку, тому ймовірність помилки в ту чи іншу сторону однакова.

1.1.3. За джерелами походження похибки бувають – **інструментальні, реактивні, методичні, похибки пробовідбору тощо.**

**Допустимі приладові похибки** (інструментальні), зумовлені недосконалістю конструкції і виготовлення працюючого приладу і не суперечать існуючим нормам. Притаманні майже всім приладам, у яких рухливі частини. Знос і

старіння матеріалів, з яких виготовлені деталі приладів, - постійні причини приладових похибок. Допустимі приладові похибки вказуються в паспорті кожного приладу.

1.1.4. Залежно від того, завищують чи занижують результат вимірювання порівняно з дійсним або середнім значенням, похибки можна поділити на **додатні та від'ємні**.

## ***1.2. Математична обробка результатів аналізу***

При виконанні експериментальної роботи, величину аналітичного сигналу кожного ( $i$ -того) зразка вимірюють декілька разів в ідентичних умовах, тобто є  $n$  паралельних вимірювань.

**Вибіркою** називають сукупність результатів повторних вимірювань. Самі результати називають **варіантами вибірки**. Сукупність результатів нескінченно великого числа вимірювань (у титруванні  $n > 30$ ) **називають генеральною вибіркою**, а обчислене по ній стандартне відхилення позначають  $S$  (або  $\delta$ ).

Помилки вибірки виходять через те, що для визначення показників якості береться частина матеріалу, зазвичай незначна порівняно зі всієї оцінюваною його масою. Для того, щоб по даним вибірки можна було достовірно судити про показники якості всієї генеральної сукупності, необхідно, щоб вибірка була репрезентативною (представницькою).

Усі ці дані обробляють з використанням методу математичної статистики, за допомогою якої розраховують основні характеристики вибіркової сукупності за нижче наведеними формулами.

**Таблиця 1.Розрахункові формули для статистичної обробки результатів**

Символ позначення	Найменування величини	Формула для розрахунку	Примітки
$\bar{x}$	<i>середнє арифметичне ряду визначень</i>	$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n} = \frac{\sum x}{n}$	n - кількість визначень
$S^2$	<i>дисперсія</i>	$S^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}$	$d = x_i - \bar{x}$ одиничне відхилення
$S_x$	<i>стандартне відхилення окремого визначення</i>	$S_x = \sqrt{S^2}$	
$S_r$	<i>відносне стандартне відхилення</i>	$S_r = \frac{S_x}{\mu}$	$S_r$ - характеризує точність визначення - $\mu$ - істинне значення
$S_{\bar{x}}$	<i>стандартне відхилення середнього результату</i>	$S_{\bar{x}} = \frac{S_x}{\sqrt{n}}$	
$\Delta \bar{x}$	<i>найбільш ймовірна помилка визначення</i>	$\Delta \bar{x} = S_{\bar{x}} \cdot t_{p,f}$	$t_{p,f}$ - розподілення, (ступінь приближення або коефіцієнт Стьюдента)
$\bar{x} \pm \Delta \bar{x}$	<i>довірчий інтервал</i>	$\bar{x} \pm \Delta \bar{x} = \bar{x} \pm \frac{S_x \cdot t}{\sqrt{n}}$	характеризує розбіжність результатів*
$\gamma$	<i>похибка визначення по конкретній методиці</i>	$\gamma = \frac{\Delta \bar{x} \cdot 100}{\mu}$	повинна бути <5%
*якщо систематична похибка відсутня, то істинний результат знаходиться в межах довірчого інтервалу			

- $S_x$  -стандартне відхилення вимірюваної величини, яке розраховано для вибіркової сукупності з  $n$  значень ( $f = n-1$ );  $P$  - довірна вірогідність (зазвичай приймають рівною 0,95 ).
- $\mu$  - істинне значення величини, що визначається.

Кількість ступенів свободи для однієї серії дослідів, у якій проведено  $n$  паралельних вимірів, дорівнює  $f = n - 1$

### ***1.3.Метрологічні характеристики методів аналізу***

На будь-якому з перерахованих етапів кількісного аналізу можуть бути допущені і, як правило, допускаються похибки, тому, чим менше число етапів має аналіз, тим точніше його результати.

*Результати аналізу характеризуються:*

1. Правильністю (відсутність систематичної помилки);
2. Відтворенням (довірчий інтервал);
3. Точністю (відносне стандартне відхилення ( $S_r$  і  $\gamma$ ));
4. Середнім значенням величини, яка вимірюється ( $\bar{x}$ );
5. Стандартним відхиленням ( $S_x$ ).

*Відтворенням* називають якість вимірів, яка характеризує близькість результатів вимірювань, які виконувались в різних умовах.

*Правильністю* називають якість вимірів, коли систематична помилка наближується до нуля.

*Точністю* називають якість вимірів, яка характеризує близькість результатів до істинного значення величини, що вимірюється ( $S_r$  і  $\gamma$  у табл. 1).

Результат аналізу вважається **правильним**, якщо у нього немає грубої і систематичної похибки, а якщо, крім того, випадкова похибка зведена до мінімуму, то **точним**, відповідним істинному. Для отримання точних результатів вимірювання кількісні визначення повторюють кілька разів (зазвичай непарне число ).

Промахи виявляють серед серії результатів повторних вимірювань, як правило, за допомогою **Q-критерію**. Для його розрахунку результати вибудовують в ряд за зростанням:  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_{n-1}, x_n$ . Сумнівним зазвичай є перший або останній результат у цьому ряду. Q-критерій обчислюють як відношення взятої по абсолютній величині різниці сумнівного результату і найближчого до нього в ряді, до різниці останнього і першого в ряду.

Різниця  $x_n - x_1$  називають **розмахом варіювання**.

$$Q = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1}$$

Наприклад, якщо сумнівний останній результат у ряді, то для виявлення промаху розраховане для нього Q порівнюють з табличним критичним значенням  $Q_{\text{табл}}$ , приведеними в аналітичних довідниках. Якщо  $Q > Q_{\text{табл}}$ , то сумнівний результат виключають з розгляду, вважаючи промахом. Промахи повинні бути виявлені і усунені. Для усунення систематичних похибок використовують:

- 1) отримання результатів аналізу кількома різними за природою методами;
- 2) відпрацювання методики аналізу на стандартних зразках, тобто матеріалах, вміст визначуваних речовин у яких відомо з високою точністю;
- 3) метод добавок.

Випадкові похибки викликають розкид результатів повторних визначень, проведених в ідентичних умовах. Розкид визначає **відтворюваність** результатів, тобто отримання однакових або близьких результатів при повторних визначеннях. Кількісною характеристикою відтворюваності є **стандартне відхилення**  $S$ , яке знаходять методами математичної статистики. Для невеликого числа вимірів (малої вибірки) при  $n = 1-10$  стандартне відхилення рівне

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

Стандартне відхилення  $S$  ( $\sigma$ ) показує, на яку в середньому величину відхиляються результати  $n$  вимірювань від середнього результату  $\bar{x}$  або істинного  $\mu$ . Квадрат величини стандартного відхилення  $S^2$  ( $\sigma^2$ ) називають **дисперсією** результатів вимірювання. Вона показує середньоквадратичне відхилення результатів повторних вимірювань від середнього  $\bar{x}$  або істинного значення  $\mu$ . У відсотках відтворюваність оцінюють по величині **відносного** стандартного відхилення:

$$S_r = \frac{S_x}{\mu} \cdot 100 (\%)$$

Зазвичай при  $S_r = 1 - 5\%$  відтворюваність результатів вимірювання вважають хорошою, при  $S_r = 5 - 10\%$  - задовільною, при  $S_r > 10 - 15\%$  - поганою, хоча ця шкала відтворюваності умовна і залежить від методу аналізу. Відношення числа випадків, в яких відбувається деяка подія, до загального числа розглянутих випадків називається **довірчою ймовірністю (статистичною надійністю)** Р. Зазвичай при оцінці експериментальних даних беруть  $P = 95\%$ .

Для оцінки відтворення розраховують стандартне відхилення середнього результату,  $S_x$  (табл. 1) в залежності від кількості проведених вимірів ( $n$ ) та вибраної ймовірності ( $P$ ); знайшовши в табл. 2 коефіцієнт Стюдента ( $t$ ), обчислюють найбільш імовірну помилку аналізу ( $\delta$ )

$$\sigma = \frac{S_x}{\sqrt{n}} \cdot t_{p,f}$$

Значення коефіцієнта Стюдента ( $t$ ) залежить від кількості проведених визначень ( $n$ ), числа ступенів свободи ( $f$ ), та вибраної ступені вірогідності ( $P$ ). Чим більше число визначень, тим менше довірчий інтервал при вибраній довірчій вірогідності і тим вища точність аналізу і його відтворюваність.

Оцінюють **надійність** отриманого одиничного або середнього результату аналізу знаходженням **довірчого інтервалу**

результату аналізу, тобто меж інтервалу значень навколо одиничного або середнього результату, усередині якого із заданою при розрахунках довірчою ймовірністю можна чекати знаходження істинного значення результату  $\mu$ . Інтервал, обмежений цими межами називається **довірчим**:

$$\varepsilon_{k,p} = \frac{t_{k,p} \cdot S}{\sqrt{n}}$$

$$\bar{x} - \frac{t_{k,p} \cdot S}{\sqrt{n}} < \mu < \bar{x} + \frac{t_{k,p} \cdot S}{\sqrt{n}},$$

де  $t_{k,p}$ - коефіцієнт розподілу Стюдента, табульований при заданому  $P$  і ступеня свободи  $k = n-1$ . Таблиця зі значенням  $t_{k,p}$  наводиться в аналітичних довідниках. Дані цієї таблиці свідчать про те, що чим менше  $n$  і більше  $P$ , тим більше  $t_{k,p}$ , а, отже, ширше довірчий інтервал і менше надійність результату аналізу. Величина  $t_{k,p}$  особливо різко падає при збільшенні  $n$  до п'яти паралельних вимірювань. Подальше збільшення  $n$  веде до менш інтенсивного зменшення  $t_{k,p}$  та звуження довірчого інтервалу. Наприклад, при  $P = 95\%$  і двох, п'яти і десяти паралельних вимірах коефіцієнт Стюдента відповідно дорівнює 12,71; 2,78; 2,26, а довірчий інтервал  $\bar{x} \pm \varepsilon_{k,p}$  згідно формули  $\frac{t_{k,p} \cdot S}{\sqrt{n}}$  становить ( $\pm 9S$ ,  $\pm 2,5 S$ ,  $\pm 1,6 S$ ). Тому для отримання надійних результатів необхідно робити не менше п'яти повторних вимірювань.

При поданні (записи) кінцевого результату аналізу



довірчий інтервал показують двома числами  $\bar{x} \pm \varepsilon_{k,p}$ .

**Перевірка за t-критерієм.** Виконують аналіз стандартного зразка n-разів.

Розраховують середнє значення, стандартне відхилення результатів, експериментальне значення коефіцієнту

$$t = \frac{|\bar{\mu} - \bar{x}| \cdot \sqrt{n}}{S}$$

та знаходять відповідне табличне значення  $t_{p,f}$  для  $P=0,95$ ,  $f=n-1$  (див. табл. 3).

Порівнюють експериментальне і табличне значення.

Якщо задовольняється умова:  $t < t_{p,f}$  - вважають, що метод дає правильні результати.

Протилежний випадок свідчить про значні відхилення результатів аналізу (про наявність значних систематичних похибок)

## 2. Практичні завдання

**Задача 1.** При визначенні вмісту натрій оксалату в пробі, що аналізується, методом перманганатометрії отримано результати: 69,87; 69,83; 69,87; 69,80; 69,92; 70,06; 70,05; 70,01; 70,38 (%).

Істинне значення  $\mu=70,05\%$ .

Розрахуйте вміст натрій оксалату та вирішіть питання про наявність або відсутність систематичної помилки.

### *Розв'язання*

1. Розташуємо результати експерименту в порядку зростання: 69,80; 69,83; 69,87; 69,87; 69,92; 70,01; 70,05; 70,06; 70,38,  $n=9$ .

2. Визначимо розмах вимірювання ( $R$ ) за рівнянням:

$R=|X_1-X_9|$ , де  $X_1=69,80$ ;  $X_9=73,38$ ;  $R=|69,80-73,38|=0,58$ .

3. Визначимо контрольний критерій для ідентифікації грубих помилок ( $Q$ ), виходячи з величини розмаху варіювання ( $R$ ):

$$Q_n = \frac{|X_n - (X_{n-1})|}{R};$$

$$Q_9 = \frac{|x_9 - x_8|}{R} = \frac{|70,06 - 70,38|}{0,58} = 0,55$$

$$Q_8 = \frac{|x_8 - x_7|}{R} = \frac{|70,06 - 70,05|}{0,58} = 0,017$$

$$Q_7 = \frac{|x_7 - x_6|}{R} = \frac{|70,05 - 70,01|}{0,58} = 0,069$$

$$Q_6 = \frac{|x_6 - x_5|}{R} = \frac{|70,01 - 69,92|}{0,58} = 0,155$$

$$Q_5 = \frac{|x_5 - x_4|}{R} = \frac{|69,92 - 69,87|}{0,58} = 0,086$$

$$Q_4 = \frac{|x_4 - x_3|}{R} = \frac{|69,87 - 69,87|}{0,58} = 0$$

$$Q_3 = \frac{|x_3 - x_2|}{R} = \frac{|69,87 - 69,83|}{0,58} = 0,069$$

$$Q_2 = \frac{|x_2 - x_1|}{R} = \frac{|69,83 - 69,80|}{0,58} = 0,052$$

Вибірка вважається однорідною, якщо значення  $Q_n$  не перевищує табличне значення  $Q(P, n)$  для довірчої вірогідності  $P=95\%$  (див. табл. 2).

$$4. Q(P, n) = Q(P=95\%, n=9) = 0,46 \text{ (табл. 2),}$$

$Q_9 = 1,23 > Q(95\%, 9) = 0,46$ , тому результат 70,38 відкидаємо. Для отримання вибірки зменшеного об'єму повторюємо перевірку однорідності вибірки згідно пункту 3:

69,80; 69,83; 69,87; 69,87; 69,92; 70,01; 70,05; 70,06

$$n=8; R=|X_1 - X_8| \quad R=|69,80 - 70,06|=0,26$$

Визначимо  $Q_n$ :  $Q_8=0,04$ ;  $Q_7=0,15$ ;  $Q_6=0,35$ ;  $Q_5=0,19$ ;  $Q_4=0$ ;  $Q_3=0,15$ ;  $Q_2=0,12$ ;

$Q(95\%, 8)=0,48$  (див. табл. 2), отже, вибірка однорідна.

Для результатів 69,80; 69,83; 69,87; 69,87; 69,92; 70,01; 70,05; 70,06 проводимо обчислення величин за формулами приведеними в таблиці 1:

1. Середнє значення для вибірки з  $n$  результатів,  $n = 8$

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^{n=8} X_i}{n} = \frac{69,90 + 69,83 + 69,87 + 69,87 + 69,92 + 70,01 + 70,05 + 70,06}{8} =$$

69,93.

2.Дисперсія, що характеризує розсіювання результатів відносно середнього значення

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}$$

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 &= (69,80-69,93)^2 + (69,83-69,93)^2 + (69,87-69,93)^2 = \\ &= (69,87-9,93)^2 + (69,92-69,93)^2 + (70,01-69,93)^2 + (70,06-69,93)^2 = \\ &= 0,0169 + 0,01 + 0,0036 + 0,0001 + 0,0064 + 0,0144 + 0,0169 + 0,0036 = \\ &= 0,0719 \end{aligned}$$

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} = \frac{0,0719}{7} = 1,027 \cdot 10^{-2}.$$

3.Стандартне відхилення (середнє квадратичне)

$$S = \sqrt{S^2} = \sqrt{1,03 \cdot 10^{-2}} = 1,013 \cdot 10^{-1}$$

4.Стандартне відхилення середнього результату:

$$S_{\bar{x}} = \frac{S_x}{\sqrt{n}} = 3,58 \cdot 10^{-2}$$

5.Відносне стандартне відхилення

$$S_r = \frac{S_x}{\mu} \cdot 100 = \frac{1,013 \cdot 10^{-1}}{70,05} \cdot 100 = 0,14 \%$$

6. Найбільш ймовірна похибка визначення складає:

табличне значення  $t_{\text{табл.}(P,f)} = 2,36$  при  $P=95\%$ , де  $f=n - 1$  (див. табл. 3).

$$\Delta \bar{x} = S_{\bar{x}} \cdot t_{p,f} = 2,36 \cdot 3,58 \cdot 10^{-2} = 0,08$$

Результат знаходиться в інтервалі:

$$\bar{x} \pm \Delta \bar{x} = 69,93 \pm 0,08$$

$$69,85 < \bar{x} < 70,01$$

6. Для вирішення питання про наявність або відсутність систематичної помилки обчислюємо критерій Стюдента (t):

$$t = \frac{|\mu - \bar{x}| \sqrt{n}}{s} = \frac{|70,05 - 69,93| \sqrt{8}}{1,013 \cdot 10^{-1}} = 3,32$$

7. Якщо  $t > t_{\text{табл.}}(p, f)$ ,  $3,32 > 2,36$ , то результати обтяжені систематичною помилкою, відносну величину якої обчислюють за формулою:

$$\delta = \frac{\bar{x} - \mu}{\mu} \cdot 100$$

$$\delta = \frac{69,93 - 70,05}{70,05} \cdot 100 = -0,17\%$$

що менше відносної помилки методу.

**Відповідь:** вміст натрій оксалату 69,93%; систематична помилка статистично не значуща.

**Задача 2.** При визначенні ферум(II) сульфату методами цериметрії (I) і перманганатометрії (II) були отримані результати:

1. 99,04; 99,07; 99,23; 99,25; 99,36 (%), n=5

2. 99,18; 99,20; 99,23; 99,24; 99,26 (%), n=5

Оцініть відтворюваність двох методів.

### **Розв'язання**

1. Виходячи з величини розмаху варіювання R, перевіряємо однорідність вибірки результатів:

$$R = |X_1 - X_n| \quad R_1 = |99,04 - 99,36| = 0,32; \quad R_2 = |99,18 - 99,26| = 0,08$$

2. Розраховуємо значення контрольного критерію Q для ідентифікації грубих помилок:

$$Q_n = \frac{|X_n - (X_{n-1})|}{R};$$

Для першого методу

$$Q_5 = \frac{|x_5 - x_4|}{R} = \frac{|99,36 - 99,25|}{0,32} = 0,34$$

$$Q_4 = \frac{|x_4 - x_3|}{R} = \frac{|99,25 - 99,23|}{0,32} = 0,63$$

$$Q_3 = \frac{|x_3 - x_2|}{R} = \frac{|99,23 - 99,07|}{0,32} = 0,5$$

$$Q_2 = \frac{|x_2 - x_1|}{R} = \frac{|99,07 - 99,04|}{0,32} = 0,09$$

Для другого методу

$$Q_5 = \frac{|x_5 - x_4|}{R} = \frac{|99,26 - 99,24|}{0,08} = 0,25$$

$$Q_4 = \frac{|x_4 - x_3|}{R} = \frac{|99,24 - 99,23|}{0,08} = 0,12;$$

$$Q_3 = \frac{|x_3 - x_2|}{R} = \frac{|99,23 - 99,20|}{0,08} = 0,38$$

$$Q_2 = \frac{|x_2 - x_1|}{R} = \frac{|99,20 - 99,18|}{0,08} = 0,25$$

Вибірки (1) і (2) однорідні, тому що жодне зі значень Q не перевищує  $Q_{\text{табл}(P,n)} - Q(P=95\%, n=5) = 0,64$  (див. табл.2).

2. Обчислюємо величину дисперсії  $S^2$ , що є мірою відтворюваності результатів.

Обчислюємо  $S^2$  для 1 методу

$$\bar{x}_1 = \frac{99,04 + 99,07 + 99,23 + 99,25 + 99,36}{5} = 99,19;$$

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}$$

$$(n-1) = 5 - 1 = 4$$

$$\begin{aligned}\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 &= (99,04-99,19)^2 + (99,07-99,19)^2 + \\ &+ (99,23-99,19)^2 + (99,25-99,19)^2 + (99,36-99,19)^2 = \\ &= 0,0225 + 0,0144 + 0,0016 + 0,0036 + 0,0289 = 0,071\end{aligned}$$

$$S_1^2 = \frac{0,071}{4} = 1,78 \cdot 10^{-2}$$

Для другого методу

$$\bar{x}_2 = 99,22 \qquad S_2^2 = 1,03 \cdot 10^{-3}$$

При порівнянні відтворюваності двох методів аналізу за оцінками дисперсій  $S_1^2$  та  $S_2^2$  ( $S_1^2 > S_2^2$ ) робимо висновок.

**Відповідь:** більш відтворюваними є результати перманганатометричного визначення ферум(II) сульфату.

**Задача3.** Визначення вмісту олова в бронзі проводили перманганатометричним методом. При титруванні олова стандартним розчином  $\text{KMnO}_4$  в чотирьох паралельних дослідах одержані наступні результати:

$$\omega_{Sn}(\%) = 4,80; 4,64; 4,82; 4,61.$$

Виконайте статистичну обробку результатів аналізу олова в бронзі.

### **Розв'язання**

1. Знаходимо середньоарифметичне значення:

$$\bar{x} = \frac{4,80 + 4,64 + 4,82 + 4,61}{4} = 4,72\%$$

2. Розраховуємо дисперсію:

$$\begin{aligned}S^2 &= \frac{(4,80 - 4,72)^2 + (4,64 - 4,72)^2 + (4,82 - 4,72)^2 + (4,61 - 4,72)^2}{4 - 1} \\ &= 1,32 \cdot 10^{-2}\end{aligned}$$

3. Обчислюємо стандартне відхилення окремого результату:

$$S_x = \sqrt{1,32 \cdot 10^{-2}} = 0,115$$

В зразку бронзи, згідно з паспортними даними, вміст олова 4,65 % (істинне значення). Тоді відносне стандартне відхилення, яке характеризує точність аналізу, дорівнює:

$$S_r = \frac{0,115}{4,65} = 0,0248 = 2,48\%$$

При визначенні довірчого інтервалу (оцінки відтворення результатів) знаходимо стандартне відхилення середнього результату:

$$S_{\bar{x}} = \frac{0,115}{\sqrt{n}} = 0,0575$$

Користуючись даними табл. 3 по довірчій імовірності – 0,95, і числу ступенів свободи рівному  $(n - 1) = 4 - 1 = 3$ , коефіцієнт Стьюдента  $t_{0,95;3} = 3,18$ .

Отже, імовірна помилка складає:

$$\delta = 3,18 \cdot 0,0575 = 0,182 \approx 0,18 \%$$

Довірчий інтервал знаходиться в межах:

$$4,72 \pm 0,18 \%$$

Тобто, із ймовірністю 95 % можна стверджувати, що вміст олова в бронзі знаходиться в інтервалі значень від 4,90 до 4,54 %.

Для оцінки розкладання результатів по конкретній методиці визначення олова перманганатометричним методом



знаходимо, що імовірність відхилення (%) від істинного вмісту складає:

$$\gamma = \frac{0,182}{4,65} \cdot 100 = 3,9\%$$

**Відповідь:** Значення 3,9% перевищує допустиму межу 3 %, тому для більш точного визначення олова необхідно застосовувати іншу методику.

Істинне значення 4,65 % знаходиться в межах довірчого інтервалу (4,90-4,54 %). Це означає, що систематична помилка визначення олова відсутня.

Таблиця 2

Числові значення контрольного критерію  $Q(P,n)$ 

$n$	$Q$		
	$P=90\%$	$P=95\%$	$P=99\%$
3	0,89	0,94	0,99
4	0,68	0,77	0,89
5	0,56	0,64	0,76
6	0,48	0,56	0,70
7	0,43	0,51	0,64
8	0,40	0,48	0,58
9	0,38	0,46	0,55

## Коефіцієнти Стьюдента

Кількість вимі- рювань <i>n</i>	Ступінь свободи <i>f</i>	Ступінь вірогідності <i>P</i>				Примітка
		0,750	0,95	0,98	0,99	
2	1	2,41	12,71	31,82	63,66	Як правило проводять 5-7 визначень, оцінюють точність і ступінь відтворення вибраного методу
3	2	1,60	4,30	6,97	9,92	
4	3	1,42	3,18	4,52	5,84	
5	4	1,34	2,78	3,75	4,60	
6	5	1,30	2,57	3,37	4,03	
7	6	1,27	2,5	3,14	3,71	
8	7	1,25	2,36	3,00	3,50	
9	8	1,24	2,31	2,90	3,36	
13	12	1,21	2,18	2,68	3,05	
21	20	1,18	2,09	2,53	2,85	

### **Питання для самоконтролю**

1. Правильність результатів та способи її оцінювання. Види похибок.
2. Що таке вибірка та її основні характеристики?
3. Обчислення середнього значення та дисперсії.
4. Перевірка однорідності вибірки. Виключення сумнівних результатів за Q критерієм.
5. Обчислення стандартного відхилення, що воно характеризує?
6. Довірчі інтервали й оцінка їх величини.
7. Способи усунення систематичних похибок.
8. Метрологічні характеристики методики аналізу.
9. Перевірка наявності значущої систематичної похибки.
10. Порівняння двох методик аналізу за відтворюваністю.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Базель Я.Р., Воронич О.Г., Кормош Ж.О. Практичний курс аналітичної хімії.- Луцьк: „Вежа”, 2004.- ч.І.- 260с.
2. Практикум з аналітичної хімії: Навч. посіб. для студ. вищ. навч. закл. /В.В. Болотов, Ю.В. Сич, О.М. Свечнікова, С.В. Колісник, О.Г. Кизим, Т.В. Жукова, М.А. Зареченський, Т.А. Бережна; За заг. ред. В.В. Болотова. – Х.: Вид-во НФАУ; Золоті сторінки, 2003. – 240 с.
3. Аналітична хімія: навчальний посібник / О.М. Гайдукевич, В.В. Болотов, Ю.В. Сич та інш. – Х.: Основа, Вид-во НФАУ, 2000. – 432 с.
4. Практическое руководство по аналитической химии. Часть 3. Инструментальные методы анализа / Под ред. А.Н. Гайдукевича. – Харьков: УкрФА, 1994. – 236 с.
5. Федущак Н.К. та інші. Аналітична хімія. Основи теорії та практика.-Нова Книга,2012.-640с.
6. Сегеда А.С. Збірник задач і вправ з аналітичної хімії. Кількісний аналіз.-К.:ЦУЛ, Фітосоціоцентр, 2005.-491с.
7. Кузьма Ю.Б. Аналітична хімія.- Львів: ЛНУ, 2001.

## ЗМІСТ

Вступ	3
1. Теоретичні основи	4
1.1. Класифікація похибок	4
1.2. Математична обробка результатів аналізу	8
1.3. Метрологічні характеристики методів аналізу	10
2. Практичні завдання	16
Задача 1	16
Задача 2	119
Задача 3	21
Таблиця 2	24
Таблиця 3	25
Питання для самоконтролю	26
Література	27
Зміст	28